

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-260062

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
C09K 11/06

(21)Application number : 08-068139

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 25.03.1996

(72)Inventor : ARAI MICHIO
MORI MASAMI
NAKATANI KENJI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescence element which does not use an expensive organic compound such as m-MTDATA and a tetraaryl diamine derivative and has the long service life by forming a specific inorganic material layer between an electrode and a light emitting layer.

SOLUTION: In this organic electroluminescence element, an inorganic material layer composed of a mixture of a transparent electrode material and an inorganic semiconductor, is formed between an electrode and a light emitting layer, and resistivity of this inorganic material layer is not more than 20Ω.cm. At least one of ITO, In₂O₃, SnO₂ and ZnO or plural mixtures of these are used as the transparent electrode material. Si or Ge or a material by adding at least one among B, P, C, N and O to Si or Ge, is used as the inorganic semiconductor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to an organic electroluminescence element, especially, is long lasting and relates to the organic electroluminescence element of low cost.

[0002]

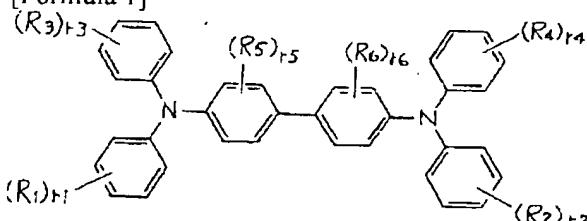
[Description of the Prior Art] The organic electroluminescence (EL) element attracts attention as a new source of luminescence of a thin form. The conventional organic EL device is constituted by forming the hole impregnation layer 2-1, the hole transportation layer 2-2, a luminous layer 3, the electron injection transportation layer 4, and cathode 5 grade on the ITO substrate 1 in which the transparent electrode which becomes a glass substrate from about 1000-2000A ITO (indium tin oxide) was formed, as shown in drawing 2.

[0003] As a hole impregnation layer 2-1, m-MTDATA (4, 4', 4"-Tris(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine), Pori (thiophene-2,5-diyi), phtalo SHIANIAN, etc. are used, for example.

[0004] As a hole transportation layer 2-2, the tetra-aryl diamine derivative shown, for example by the following-ization 1 is used.

[0005]

[Formula 1]



(In ** 1, R1, R2, R3, and R4 express an aryl group, an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively.) r1, r2, r3, and r4 are the integers of 0, or 1-5, respectively. R5 And R6 An alkyl group, an alkoxy group, the amino group, or a halogen atom is expressed, and these may be the same or may differ. r5 and r6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.

[0006] As a luminous layer 3, the tetra-aryl diamine derivative shown by metal complex coloring matter, such as tris (8-quinolinolato) aluminum, or the above-ization 1, the mixture of said tris (8-quinolinolato) aluminum, etc. are used. Organic fluorescent substances, such as an outside [this] tetra-phenyl butadiene, an anthracene, perylene, Coronel, a 12-phtalo peri non derivative, Quinacridone, rubrene, a coumarin, and SUCHIRIN system coloring matter, etc. are used.

[0007] As an electron injection transportation layer 4, metal complex coloring matter, such as said tris (8-quinolinolato) aluminum, an OKISA diazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoline derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration full OROREN derivative, etc. are used, for example.

[0008] The alloy which contains the small material of a work function, for example, Li, Na, Mg, aluminum, Ag, and In(s), and these two sorts or more as cathode 5, for example, MgAg, (for example, weight ratio 10:1) is used.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, although m-MTDATA etc. was used for the organic EL device constituted like the above as a hole impregnation layer 2-1 and the tetra-aryl diamine derivative etc. was used as a hole transportation layer 2-2, each of these organic compounds could not but be very expensive, therefore the

organic EL device which used this could not but become this and an expensive thing.

[0010] Therefore, the purpose of this invention is offering the long organic EL device of a life which does not use organic compounds, such as such expensive m-MTDA and a tetra-aryl diamine derivative, as a hole impregnation layer or a hole transportation layer moreover.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said purpose, in an organic EL device of this invention, an inorganic material layer which consists of mixture of a transparent electrode material and an inorganic semiconductor is formed between an electrode and a luminous layer, and resistivity of this inorganic material layer is made into 20 or less ohm-cm.

[0012] A long organic EL device of a life can be constituted [thing / thereby very expensive / m-MTDA or forming an inorganic material layer moreover, without using a tetra-aryl diamine derivative etc. further] cheaply.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of 1 operation of this invention is explained based on drawing 1 . In drawing 1 , other drawings and this mark show the same portion, and, for 1, as for a hole impregnation transportation layer and 5, an ITO substrate and 2-0 are [cathode and 6] an electron injection transportation layer-cum-luminous layers.

[0014] The ITO substrate 1 forms 2000A of transparent electrodes of ITO, for example on a transparent glass substrate. The hole impregnation transportation layer 2-0 carries out the coincidence vacuum evaporation of ITO and the Si by the magnetron sputtering method on the ITO substrate 1, and is an inorganic material layer. in this case, the rate of Si -- less than [60vol%] -- it is less than [20vol%] preferably, and sputtering is carried out to 50A - about 1000A thickness. It is N2 in order to form low resistance after that. It heat-treated at 100-500 degrees C in the ambient atmosphere for several minutes to 10 hours.

[0015] On the hole impregnation transportation layer 2-0 after this heat treatment, about 1100A of tris (8-quinolinolato) aluminum used as an electron injection transportation layer-cum-the luminous layer 6 was vapor-deposited by the evaporation rate 0.1 - 0.2 nm/sec under reduced pressure of 1x10 to 4 Pa by resistance heating.

[0016] And in order to form the MgAg electrode used as cathode 5 on an electron injection transportation layer-cum-this luminous layer 6, about 2000A vapor codeposition of the MgAg (weight ratio 10:1) was carried out by the evaporation rate 0.2 - 0.3 nm/sec under reduced pressure of 1x10 to 4 Pa. Thus, the organic EL device shown in drawing 1 was obtained.

[0017] Si content and the resistivity of ITO have the **** property shown in drawing 3 . When Si content is about 60 vol(s)%, resistivity is 20 ohm-cm and becomes about 10 or less ohm-cm at the time not more than 20vol%, and resistivity falls greatly.

[0018] The gestalt of other operations of this invention is explained below. Although ITO and Si were vapor-deposited to coincidence with the gestalt of said operation when forming an inorganic material layer between an electrode and a luminous layer, Si-B can be used instead of this Si. In this case, a hole impregnation transportation layer with Si which produces the mixed target with which the amount of B mixed each powder of Si and B to 0.01 - 20wt%, and contains ITO and B can be formed.

[0019] Moreover, formation of this inorganic material layer is faced and it is N2 in Ar gas. By vapor-depositing by mixing gas (mixing ratio 0.1 - 100vol%), a hole impregnation transportation layer with Si containing ITO and N can be formed. O2 [moreover,] 0.1 - 20vol% -- by mixing in Ar gas, a hole impregnation transportation layer with Si containing ITO and O can be formed.

[0020] It is In 2O3, and ZnO or SnO2 instead of ITO. At least one sort can also be used and germanium or Ga can also be used instead of Si. Moreover, Si, or this germanium and Ga can be made to contain at least one sort of B, C, N, O, or P.

[0021] In addition, the electron injection transportation layer which consists of the luminous layer which consists of mixture of metal complex coloring matter, such as tris (8-quinolinolato) aluminum, and a tetra-aryl diamine derivative instead of and tris (8-quinolinolato) aluminum can be used. [an electron injection transportation layer-cum-a luminous layer]

[0022] Out of this, organic fluorescent substances, such as a tetra-phenyl butadiene, an anthracene, perylene, Coronel, a 12-phtalo peri non derivative, Quinacridone, rubrene, a coumarin, and styrol system coloring matter, etc. can be used at a luminous layer. Moreover, they can also be doped to a luminous layer.

[0023] As an electron injection transportation layer, metal complex coloring matter, such as said tris (8-quinolinolato) aluminum, an OKISA diazole derivative, a ** RIREN derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoline derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration full OROREN derivative, etc.

can be used, for example.

[0024] Moreover, the alloy which includes two or more kinds for Li, Na, Mg, aluminum, Ag, In, or these as cathode 5 can be used. Thus, in the obtained organic EL device, when the resistivity of the inorganic material layer was measured, it was 20 ohm-cm - 1 ohm-cm. Since resistivity is so good that it is low and driver voltage becomes high especially in the case of 20 or more ohm-cm, big supply voltage is needed, and power consumption may become large or may result in dielectric breakdown. Moreover, in order that a current value may also decrease, luminescence brightness falls. However, there is such no problem at this invention.

[0025] Moreover, 10 mA/cm² In the constant current drive, initial brightness 270 cd/m², voltage 7V, and a brightness half-life obtained the organic EL device of 5000 hours. in this case, the initial value of the organic EL device which could obtain the long lasting thing and used the conventional inorganic material layer as compared with the half-life of the conventional organic EL device being 2500 hours -- 100 cd/m² it is -- compared with the thing, this and an organic EL device with bright brightness were able to be offered.

[0026] And since the inorganic material layer was used, it became possible to hold down the cost sharply as compared with an organic material layer. If a direct luminous layer is furthermore formed on an ITO film, as for both, the membranous quality of a luminous layer will also tend to deteriorate and a dark spot and leak will tend to generate it with not sufficient adhesion. However, the connection condition of electrode layers, such as ITO, and a luminous layer will become good, without a dark spot and leak occurring between electrode layers, such as an ITO film, and a luminous layer by forming among both the inorganic material layer which consists of mixture of transparent electrode materials, such as ITO+Si, germanium, etc. and ITO and In₂O₃2, i.e., SnO, ZnO, and an inorganic semiconductor. And a good transparency condition can also be held. Moreover, it can constitute from a material which is easy to come to hand.

[0027] Resistance can be further fallen by using the 3rd group element like B, and the 5th group element like P for Si or germanium. Moreover, membranous quality can be stabilized by using C, N, and O. Therefore, if at least one of B and the P and at least one of C, N, and the O are added, respectively, the thing of the stable membranous quality to which resistance fell can be offered.

[0028]

[Effect of the Invention] The organic EL device with good luminescence brightness was able to be obtained without making driver voltage high, since the resistance of an inorganic material layer was made into 20 or less ohm-cm according to this invention.

[0029] And the long organic EL device of a luminescence life was able to be obtained. Furthermore, as an inorganic material layer, since the organic EL device was constituted using what is easy to come to hand, the cheap organic EL device was able to be obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-260062

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

(51)Int.Cl.⁶

H 05 B 33/22
C 09 K 11/06

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

H 05 B 33/22
C 09 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-68139

(22)出願日 平成8年(1996)3月25日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ー・ディーケイ株式会社内

(72)発明者 森 匠見

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ー・ディーケイ株式会社内

(72)発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ー・ディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 山谷 啓英 (外2名)

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子

(57)【要約】

【課題】m-MTDATAやテトラアリールジアミン誘導体等の高価な有機化合物を使用することのない、長寿命の有機エレクトロルミネセンス素子を提供すること。

【解決手段】電極と発光層の間に、透明電極材料と無機半導体の混合物からなる無機材料層を形成し、該無機材料層の抵抗率が20Ω·cm以下であるように有機エレクトロルミネセンス素子を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電極と発光層の間に、透明電極材料と無機半導体の混合物からなる無機材料層を形成し、該無機材料層の抵抗率が $20\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項2】前記透明電極材料は、ITO、In₂O₃、SnO₂、ZnOの少なくとも1つ又はこれらの複数の混合物からなることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

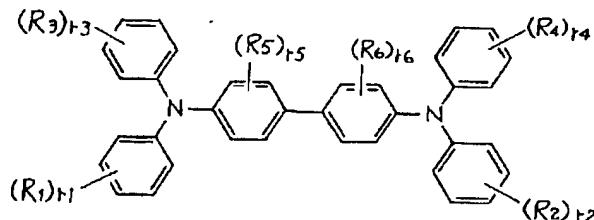
【請求項3】前記無機半導体は、Si又はGeあるいはSi又はGeにB、P、C、N、Oのうち少なくとも1つを添加したものであることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネセンス素子に係り、特に長寿命で低コストの有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

【0002】



(化1において、R₁、R₂、R₃ 及びR₄ はそれぞれアリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はハロゲン原子を表す。r1、r2、r3及びr4は、それぞれ0又は1～5の整数である。R₅ 及びR₆ は、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基又はハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r5及びr6は、それぞれ0又は1～4の整数である。)

【0006】発光層3としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素や前記化1で示すテトラアリールジアミン誘導体と前記トリス(8-キノリノラト)アルミニウムの混合物等が使用される。この外テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネル、1,2-フタロペリノン誘導体、キナクリドン、ルブレン、クマリン、スチリン系色素等の有機蛍光体等が使用される。

【0007】電子注入輸送層4としては、例えば前記トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ビリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオロレン誘導体等が使用される。

【0008】陰極5としては仕事関数の小さい材料、例えばLi、Na、Mg、Al、Ag、Inあるいはこれ

【従来の技術】有機エレクトロルミネセンス(EL)素子は、薄形の新しい発光源として注目されている。従来の有機EL素子は、図2に示す如く、ガラス基板に約1000～2000ÅのITO(酸化インジウム・スズ)からなる透明電極を形成したITO基板1上に、ホール注入層2-1、ホール輸送層2-2、発光層3、電子注入輸送層4、陰極5等を形成することにより構成される。

【0003】ホール注入層2-1としては、例えばm-MTDATA(4,4',4''-Triis(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine)、ポリ(チオフェン-2,5-ジイル)、フタロシアニアン等を使用する。

【0004】ホール輸送層2-2としては、例えば下記化1で示されるテトラアリールジアミン誘導体を使用する。

【0005】

【化1】

らの2種以上を含む合金、例えばMgAg(例えば重量比10:1)を使用する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで前記の如く構成された有機EL素子は、ホール注入層2-1としてm-MTDATA等を使用し、またホール輸送層2-2としてテトラアリールジアミン誘導体等を使用しているが、これらの有機化合物はいずれも非常に高価なものであり、そのためこれを使用した有機EL素子はこれまた高価なものにならざるを得なかった。

【0010】従って本発明の目的は、このような高価なm-MTDATAやテトラアリールジアミン誘導体等の有機化合物をホール注入層やホール輸送層として使用しない、しかも寿命の長い有機EL素子を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の有機EL素子では、電極と発光層の間に、透明電極材料と無機半導体の混合物からなる無機材料層を形成し、該無機材料層の抵抗率を $20\Omega \cdot \text{cm}$ 以下にする。

【0012】これにより非常に高価なm-MTDATAやさらにテトラアリールジアミン誘導体等を使用することなく、しかも無機材料層を形成することにより寿命の

長い有機EL素子を安価に構成することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の一実施の形態を図1にもとづき説明する。図1において他図と同記号は同一部分を示し、1はITO基板、2-0はホール注入輸送層、5は陰極、6は電子注入輸送層兼発光層である。

【0014】ITO基板1は、例えば透明なガラス基板上にITOの透明電極を2000Å形成したものである。ホール注入輸送層2-0は、ITO基板1上にマグネトロンスパッタリング法によりITOとSiを同時蒸着したものであり無機材料層である。この場合、Siの割合は60vo1%以下、好ましくは20vo1%以下であって、50Å～1000Å程度の膜厚にスパッタリングする。その後低抵抗化するためにN₂雰囲気中で100～500°Cで数分～10時間熱処理した。

【0015】この熱処理後のホール注入輸送層2-0の上に、電子注入輸送層兼発光層6となるトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを抵抗加熱により、1×10⁻⁴Paの減圧下で、蒸着速度0.1～0.2nm/secで約1100Å蒸着した。

【0016】そしてこの電子注入輸送層兼発光層6の上に、陰極5となるMgAg電極を形成するため、1×10⁻⁴Paの減圧下でMgAg(重量比10:1)を蒸着速度0.2～0.3nm/secで約2000Å共蒸着した。このようにして図1に示す有機EL素子を得た。

【0017】ITOのSi含有量と抵抗率は、図3に示す如き特性を有する。Si含有量が約60vo1%のとき抵抗率は20Ω·cmであり、20vo1%以下のとき約10Ω·cm以下となり、抵抗率は大きく低下する。

【0018】本発明の他の実施の形態を次に説明する。前記実施の形態では、電極と発光層の間に無機材料層を形成するときITO及びSiを同時に蒸着したが、このSiの代わりにSi-Bを使用することができる。この場合、Si及びBのそれぞれの粉末を、Bの量が0.01～20wt%に混合した混合ターゲットを作製してITOとBを含むSiとのホール注入輸送層を形成することができる。

【0019】また、この無機材料層の形成に際して、Arガス中にN₂ガスを混合して(混合比0.1～100vo1%)蒸着を行うことにより、ITOとNを含むSiとのホール注入輸送層を形成することができる。またO₂を0.1～20vo1%Arガス中に混合することにより、ITOとOを含むSiとのホール注入輸送層を形成することができる。

【0020】ITOの代わりにIn₂O₃、ZnOまたはSnO₂の少なくとも1種を使用することもできるし、Siの代わりにGeまたはGaを使用することもできる。またこのSiまたはGe、GaにB、C、N、OまたはPの少なくとも1種を含有させることができる。

【0021】なお、電子注入輸送層兼発光層の代りに、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素とテトラアリールジアミン誘導体の混合物からなる発光層と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムからなる電子注入輸送層を使用することができる。

【0022】発光層にはこの外に、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネル、1,2-フタロペリノン誘導体、キナクリドン、ルブレン、クマリン、スチリル系色素等の有機蛍光体等が使用できる。またそれらを発光層にドープすることもできる。

【0023】電子注入輸送層としては、例えば前記トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ビリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオロレン誘導体等が使用できる。

【0024】また陰極5としては例えばLi、Na、Mg、Al、Ag、Inあるいはこれらを2種類以上を含む合金が使用できる。このようにして得られた有機EL素子では、その無機材料層の抵抗率を測定したところ20Ω·cm～1Ω·cmであった。抵抗率は低い程良く、特に20Ω·cm以上の場合は駆動電圧が高くなるため、大きな電源電圧が必要となって消費電力が大きくなったり、絶縁破壊に至ることもある。また電流値も減少するため発光輝度が低下するものとなる。しかし本発明ではこのような問題はない。

【0025】また10mA/cm²の定電流駆動において、初期輝度270cd/m²、電圧7V、輝度半減期が5000時間の有機EL素子を得た。この場合、従来の有機EL素子の半減期が2500時間であるのに比較して、長寿命のものを得ることができ、また従来の無機材料層を使用した有機EL素子の初期値が100cd/m²であるのに比べ、これまた輝度の明るい有機EL素子を提供することができた。

【0026】しかも無機材料層を使用したので、有機材料層に比較してそのコストを大幅に抑えることが可能となった。さらにITO膜上に直接発光層を形成すると両者は密着性が良くなく、発光層の膜質も劣化しやすく、ダークスポットやリークが発生し易い。しかし両者の間にITO+Si、Ge等の、つまりITO、In₂O₃、SnO₂、ZnO等の透明電極材料と無機半導体の混合物からなる無機材料層を形成することにより、ITO膜等の電極層と発光層との間にダークスポットやリークが発生することなく、ITO等の電極層と発光層の接続状態は良好なものとなる。しかも良好な透明状態も保持することができる。また入手し易い材料で構成できる。

【0027】SiやGeにBのような第3族元素やPのような第5族元素を使用することによりさらに抵抗値を低下することができる。また、C、N、Oを使用するこ

とにより膜質を安定することができる。従って、B、Pの少なくとも1つと、C、N、Oの少なくとも1つをそれぞれ添加すれば、抵抗値の低下した安定な膜質のものを提供することができる。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば無機材料層の抵抗値を20Ω·cm以下にしたので駆動電圧を高くすることなく、発光輝度の良好な有機EL素子を得ることができた。

【0029】しかも、発光寿命の長い有機EL素子を得ることができた。さらに無機材料層として、入手し易いものを使用して有機EL素子を構成することができるので、安価な有機EL素子を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態図である。

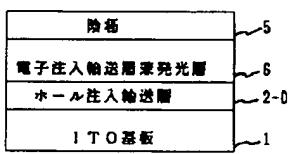
【図2】従来例説明図である。

【図3】ITOのSi含有量と抵抗率特性図である。

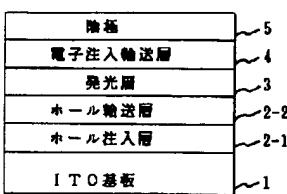
【符号の説明】

- 1 ITO基板
- 2-0 ホール注入輸送層
- 2-1 ホール注入層
- 2-2 ホール輸送層
- 3 発光層
- 4 電子注入輸送層
- 5 隣極
- 6 電子注入輸送層兼発光層

【図1】



【図2】



【図3】

